

POLYMER AND CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2000072815

Publication date: 2000-03-07

Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI; KITANO KENICHI

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08F2/48; C08F4/00; C08F8/00; C08F20/00;
C08F299/00; C08F2/46; C08F4/00; C08F8/00;
C08F20/00; C08F299/00; (IPC1-7): C08F8/00;
C08F2/48; C08F4/00; C08F20/00; C08F299/00

- european:

Application number: JP19990026176 19990203

Priority number(s): JP19990026176 19990203; JP19980047304 19980227;
JP19980172958 19980619

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000072815

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer having at least one specific group at the molecular end and useful for light and electron beam-curable resin compositions giving cured products having characteristics such as high weather resistance and high rubber elasticity, or the like. **SOLUTION:** This polymer has at least one group of the formula (R is H or a 1-20C organic group) at the molecular terminal and preferably has a number-average mol.wt. of $\geq 3,000$ and a weight-average mol.wt. (Mw)/number-average mol.wt. (Mn) ratio of < 1.8 , preferably a (meth)acrylic polymer. The polymer is preferably a vinylic polymer obtained by radically polymerizing a vinylic monomer in the presence of an organic halide compound or a sulfonyl halide compound as an initiator and a transition metal complex preferably containing a periodic table group 7, 8, 9, 10 or 11 element as a central metal (preferably a copper complex, or the like) as a catalyst. The polymer preferably comprises a vinylic polymer obtained by the polymerization of the vinylic monomer in the presence of a chain transfer agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-72815
(P2000-72815A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	
2/48		2/48	
4/00		4/00	
20/00		20/00	
299/00		299/00	
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 19 頁)			

(21)出願番号	特願平11-26176	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成11年2月3日(1999.2.3)	(72)発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究 所
(31)優先権主張番号	特願平10-47304	(72)発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究 所
(32)優先日	平成10年2月27日(1998.2.27)	(74)代理人	100102370 弁理士 熊田 和生
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平10-172958		
(32)優先日	平成10年6月19日(1998.6.19)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 重合体及び硬化性組成物

(57)【要約】

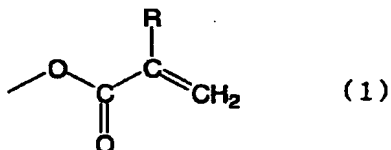
【課題】 この出願発明は、耐候性のあるビニル系重合体の主鎖を持ち、末端に重合性の官能基を持つ重合体、ならびに、その重合体と光重合開始剤を主成分とする光及び電子線硬化性組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 この出願発明は、末端に(メタ)アクリロイル系官能基を有するビニル系重合体に関するものであり、この重合体はリビングラジカル重合等により製造された重合体の末端官能基の変換等により製造され、また、この重合体に光ラジカル開始剤などの光重合開始剤を添加することにより光及び電子線硬化性組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1

【化1】



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有することを特徴とするビニル系重合体。

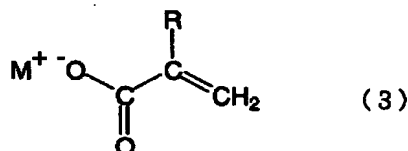
【請求項2】 Rが水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載のビニル系重合体。

【請求項3】 Rが水素、または、メチル基であることを特徴とする請求項1または2に記載のビニル系重合体。

【請求項4】 ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項5】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項4に記載のビニル系重合体。

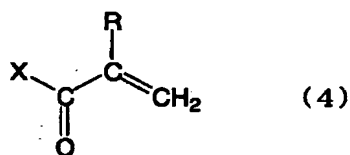
【請求項6】 ビニル系重合体がスチレン系重合体であ*



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項13】 末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4

【化3】



*ることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項7】 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項8】 遷移金属化合物が周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれることを特徴とする請求項7に記載のビニル系重合体。

【請求項9】 金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体より選ばれることを特徴とする請求項8に記載のビニル系重合体。

【請求項10】 金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項9に記載のビニル系重合体。

【請求項11】 連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項12】 一般式2

—CR¹R²X (2)

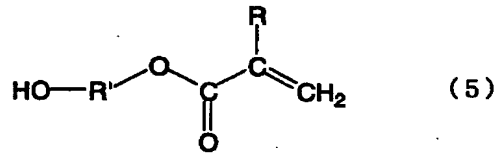
(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式3

【化2】

(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項14】 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5

【化4】



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項15】 Rが水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項16】 Rが水素、または、メチル基であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項17】 数平均分子量が3000以上であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項18】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満であることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項19】 (1)請求項1～18のいずれかに記載のビニル系重合体、及び(2)光重合開始剤を含有することを特徴とする光及び電子線硬化性組成物。

【請求項20】 光重合開始剤がラジカル開始剤であることを特徴とする請求項19に記載の光及び電子線硬化性組成物。

【請求項21】 光重合開始剤が光アニオン開始剤であることを特徴とする請求項20に記載の光及び電子線硬化性組成物。

【請求項22】 ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項19又は20に記載の光及び電子線硬化性組成物。

【請求項23】 アニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項19又は20に記載の光及び電子線硬化性組成物。

【請求項24】 (メタ)アクリロイル系基を有する、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項19～23のいずれかに記載の光及び電子線硬化性組成物。

【請求項25】 (メタ)アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が2000以下である、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項24に記載の光及び電子線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、末端に(メタ)アクリロイル系基を有するビニル系重合体、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0003】ビニル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている(例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報)。一方、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0004】特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることによる、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0005】一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

【0006】しかし、上述した方法においては、重合体

の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

【0007】さらに、ラジカル重合活性のある（メタ）アクリロイル基を、ラジカル重合により重合されるビニル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端に（メタ）アクリロイル基が導入された化合物はほとんど合成されていない。一方、光硬化性組成物においては、多くの場合、（メタ）アクリロイル基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大きな問題となっている。これを回避するために（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものは得られない。

【0008】

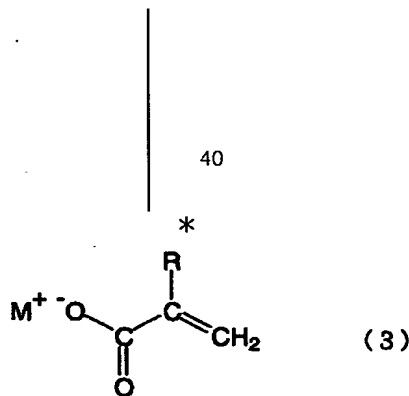
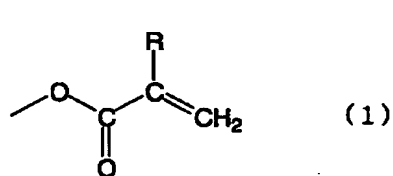
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた光及び電子線硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式1

【0010】

【化5】



*【0011】（式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）で表される（メタ）アクリロイル系基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体、及び、（1）該重合体、（2）光重合開始剤を主成分とする光及び電子線硬化性組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】 一般式1のRとしては、特に限定されないが、水素または炭素数1～20の炭化水素基が好ましく、水素または炭素数1～20のアルキル基がより好ましく、水素またはメチル基がとくに好ましい。更に、ビニル系重合体は、重合体主鎖が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合して製造されたビニル系重合体からなるか、あるいは、重合体主鎖が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなるものが好ましい。特に前者の方法が好ましい。また、触媒としては周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体が好ましく、これらの中でも銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体がさらに好ましく、銅の錯体が特に好ましい。本発明の末端官能基は、一般式2、

$-CR^1R^2X$ (2)

（式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。）で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式3

【0013】

【化6】

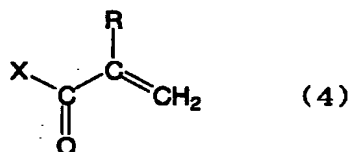
【0014】（式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級ア

ンモニウムイオンを表す。）で示される化合物との反応を行って製造されるか、あるいは、末端に水酸基を有す

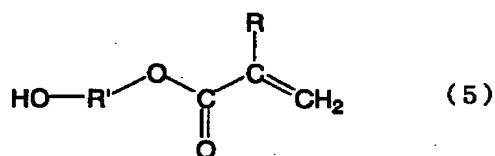
るビニル系重合体と、一般式4

【0015】

【化7】



*10



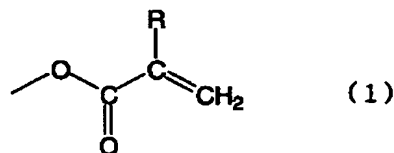
【0018】(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造することが好ましく、特に一般式2で表される末端と一般式3で示される化合物を用いた方法が好ましい。

【0019】本発明のビニル系重合体としては、(メタ)アクリル系重合体あるいはスチレン系重合体が好ましく、さらにアクリル酸エステル系重合体が好ましく、特にポリ(アクリル酸ブチル)系重合体が好ましい。また、数平均分子量が5000以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満であることが好ましい。

【0020】本発明の光及び電子線硬化性組成物においては、光重合開始剤を含有するものであり、光重合開始剤は光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。本発明は、一般式1

【0021】

【化9】



【0022】(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体である。一般式1で表される基の数は、特に限定されないが、1分子あたり1個未満であると、硬化性が悪くなるがあるので、1個以上が好ましい。本発明のビニル系重合体1分子当たりの上記一般式1で表される基の数は、特に限定されないが、1.2～4個であるのが好ま

*【0016】(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素または水酸基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造するか、あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、ジイソシアネート化合物との反応の後に、残存イソシアネート基と一般式5

【0017】

【化8】

しい。

【0023】一般式1において、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(nは2～19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN等が挙げられるが、好ましくは-H、-CH₃である。本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジ

パーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及び塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル系モノマーが好ましく、更にアクリル酸エステル系モノマーが好ましく、特にアクリル酸ブチルが好ましい。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わず、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0024】本発明のビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8以下であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。

【0025】本発明のビニル系重合体の数平均分子量は500~100000の範囲が好ましく、3000~40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、ま

た、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。本発明のビニル系重合体の製法については特に制限はない。重合体主鎖について、ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、リビングラジカル重合、あるいは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

【0026】リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトボルフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とするアトムトランスファーラジカル重合などがあげられる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどからアトムトランスファーラジカル重合が好ましい。アトムトランスファーラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い(すなわちMw/Mn値が1.1~1.5程度である)重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0027】このリビングラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いることが好ましい。触媒としては、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。金属種としては特に1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的

に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。中でも特に銅錯体が好適である。銅錯体を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントリン、およびその誘導体、アルキルアミン等の配位子を添加することができる。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。この触媒を使用するときは、その活性を高めるためにトリアルコキシアリミニウム等のアルミニウム化合物を添加し得る。さらに、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。

【0028】この重合法においては、通常、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$

(式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素である。)

$\text{R}^1-\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^2$ 、 $\text{R}^1-\text{C}(\text{C}^4\text{R}^5\text{C}(\text{X})-\text{R}^6-\text{R}^7-\text{C}(\text{R}^8)=\text{CH}_2$ (6)

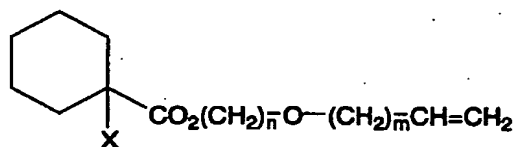
(式中、 R^8 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 p -フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0031】一般式6で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 H_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$

※



* $\text{H}_3\text{C}(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^2$ 、 $\text{R}^1-\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ 、 $\text{R}^1-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{X})-\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ 、

R^2 、

(式中、 R^1 、 R^2 は同一または異なって、水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素である。)

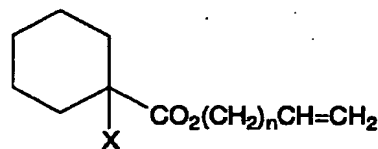
$\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$

(上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0029】リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式2で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0030】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式6に示す構造を有するものが例示される。

※【0032】
【化10】



【0033】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$

【0034】

【化11】

【0035】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2, \text{ o, m, p-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2, \\ & \text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2, \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-} \\ & \text{(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2\text{, o, m, p-CH}_3\text{C} \\ & \text{(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(C} \\ & \text{H}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2\text{, o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ & \text{(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(C} \\ & \text{H}_2\text{)}_m\text{CH=CH}_2 \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

$$\text{H}_2 \text{C}=\text{C}(\text{R}^3) - \text{R}^7 - \text{C}(\text{R}^4)(\text{X}) - \text{R}^8 - \text{R}^5 \quad (7)$$

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 X は上記に同じ、 R^8 は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

R⁶ は直接結合、または炭素数 1～20 の 2 価の有機基（1 個以上のエーテル結合を含んでも良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁶ として C(O)O 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷ が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸ としては C(O)O 基、C(O) 基、フェニレン基が好ましい。

【0036】一般式7の化合物を具体的に例示するならば、

$$\begin{aligned} & \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{X}, \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{CH} \\ & \text{X}, \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{CH}_2 = \text{C} \\ & (\text{CH}_3) \text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{CH}_2 = \text{CHC} \\ & (\text{X})(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2 \\ & \text{H}_5, \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2 = \text{CHC} \end{aligned}$$
$$\text{R}^4 \text{R}^5 \text{C}(\text{X}) - \text{R}^6 - \text{R}^7 - \text{C}(\text{H})(\text{R}^3) \text{CH}_2 - [\text{Si}(\text{R}^9)_2 - \text{O}(\text{Y})]_m - \text{Si}(\text{R}^{10})_3 - \text{Y} \quad (8)$$

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X 、 m 、は上記に同じ。 R^8 、 R^{10} は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または (R') $3SiO-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 ま

$$\begin{aligned} & \text{* o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-} \\ & \text{CH=CH}_2\text{, o, m, p-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2\text{, o, m, p-} \\ & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2 \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-} \\ & \text{O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3 \\ & \text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-} \\ & \text{(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{CH} \\ & \text{}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-} \\ & \text{(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2. \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式7で示される化合物が挙げられる。

20* (X) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}$
 (X) $-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}$
 (X) $-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}$
 (X) $-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}$
 (X) $-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})$
 (X) $-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})$
 (X) $-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})$
 (X) $-\text{C}_6\text{H}_5$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリアル基、アラキル基)等を挙げることができる。

【0037】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

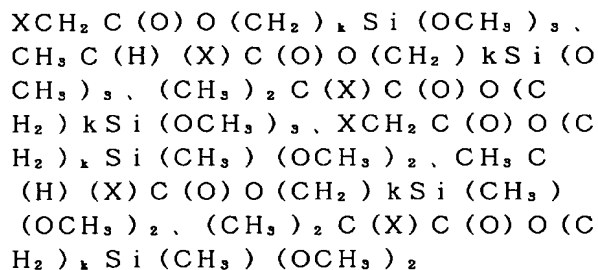
$$\begin{array}{l} \text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2 = \text{CH-} (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X}, \text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2 = \text{CH-} (\text{CH}_2)_n - \text{O-C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X} \end{array}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

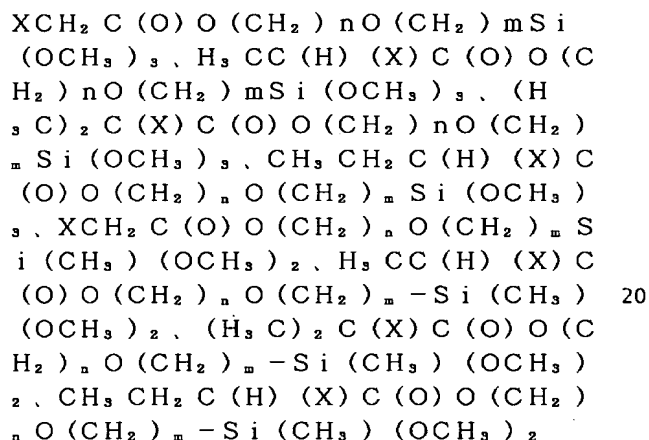
【0038】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式8に示す構造を有するものが例示される。

たはR 1 0 が2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。a は0、1、2、または3を、またb は0、1、または2を示し、m は0 ～1 9 の整数である。ただし、 $a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする。)

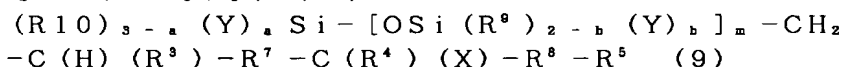
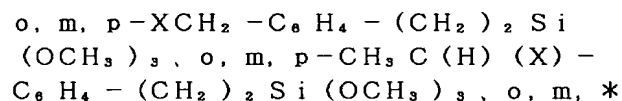
一般式8の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、kは 10
0～20の整数、)

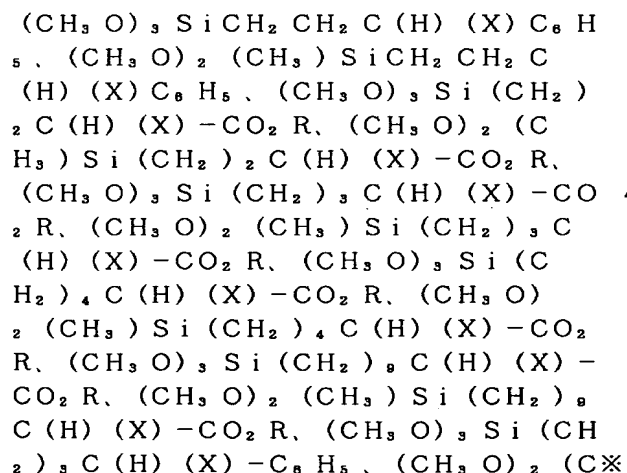


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

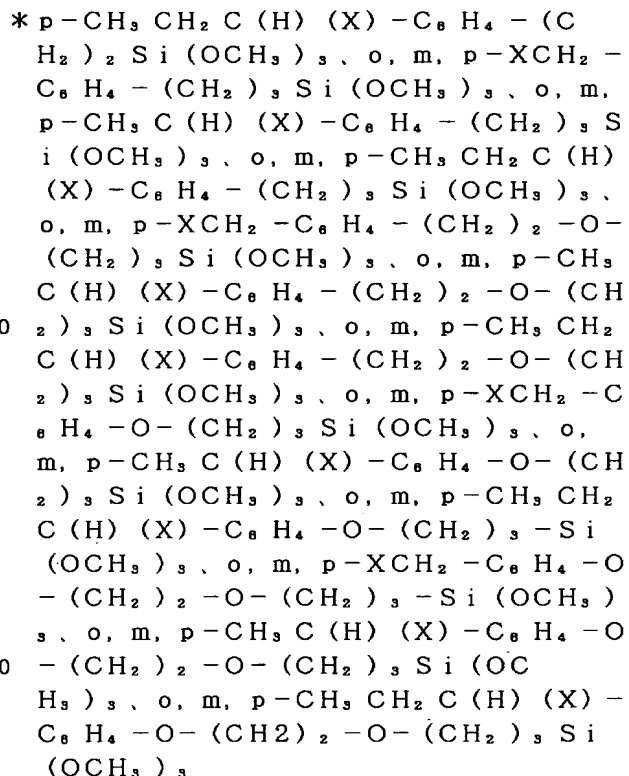


(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

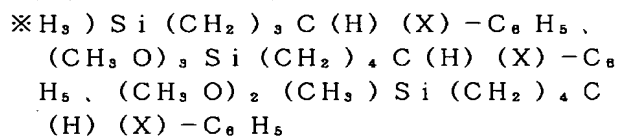

$$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})(\text{R})(\text{X})$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子



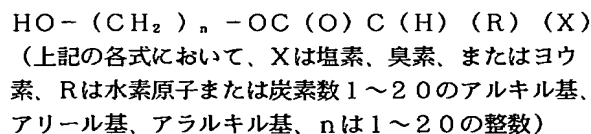
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0039】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式9で示される構造を有するものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アリル基)等が挙げられる。

【0040】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限されず、下記のようなものが例示される。



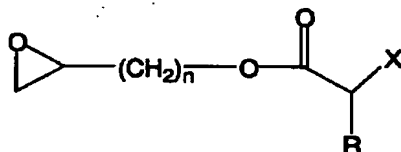
上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

50 素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、

* のようなものが例示される。

【0041】

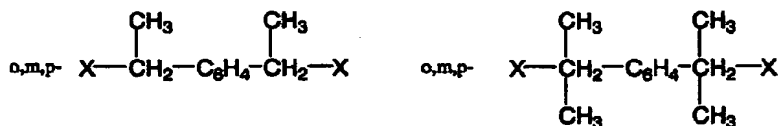
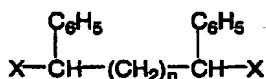
【化12】



10※得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

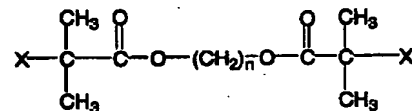
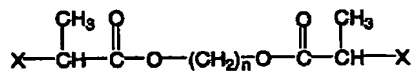
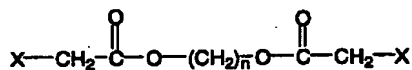
【0043】

【化 13】

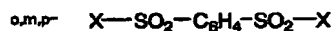
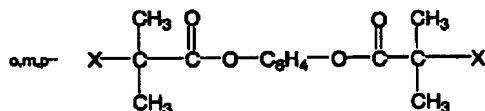
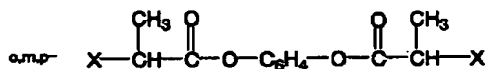
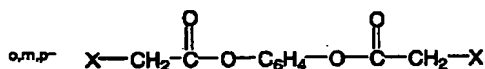
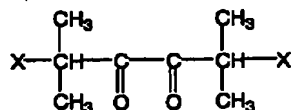
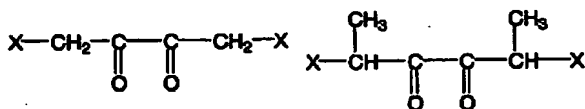

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{X}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{X} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO}_2\text{R} \qquad \text{CO}_2\text{R} \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{X}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{X} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO}_2\text{R} \qquad \text{CO}_2\text{R} \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{X}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{X} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{COR} \qquad \text{COR} \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{X}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{X} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{COR} \qquad \text{COR} \end{array}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{X}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{X} & \text{X}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{X} & \text{X}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{X} \end{array}$$


【 0 0 4 4 】

【化14】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

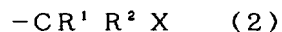


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0045】等があげられる。この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、重合は室温～200℃の範囲で行うことがで

き、好ましくは50～150℃である。

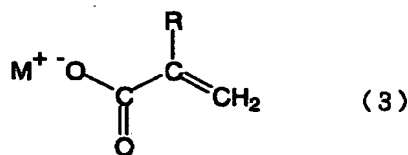
【0046】連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。ハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。本発明の末端官能基を導入する方法としては特に制限はないが、一般式2、



(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式3

【0047】

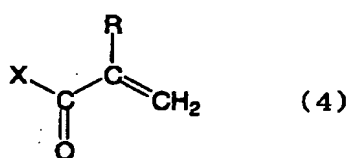
【化15】



【0048】(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行って製造するか、あるいは、末端に水酸基を有する

【0049】

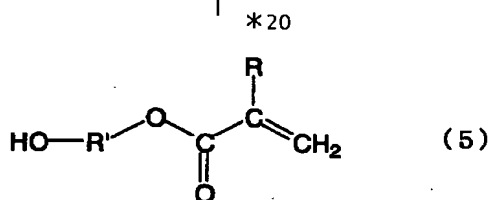
【化16】



*【0050】(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、または臭素を表す。)で示される化合物との反応を行って製造するか、あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5

【0051】

【化17】



【0052】(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造することが好ましく、特に一般式2で表される末端と一般式3で示される化合物を用いた方法が好ましい。一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造することが好ましいが、前者がとくに好ましい。

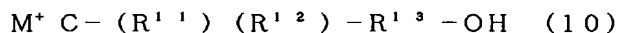
【0053】一般式3で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (nは2～19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃である。M⁺はオキシアニオンの対カチオンであり、M⁺の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリ

ジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用量は、一般式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～70℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは50℃以下、更に好ましくは室温で行う。

【0054】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

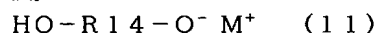
(a) 例えば水酸基をもつモノマーを第2のモノマーとして反応させる方法。

(b) 例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリールアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

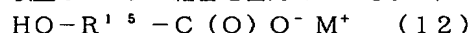


(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 M^+ は上記に同じ)
 R^{11} 、 R^{12} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。また、 M^+ としては、アルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンが好ましい。

【0055】(d) 一般式11あるいは12に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $R14$ は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{15} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

(e) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、ハロゲンを少なくとも1個に有するビニル系重合体を加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0056】(f) 特許第2594402号に示されるような水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより水酸基を末端に有するビニル系重合体を得る方法；等が挙げられる。一般式4で表される化合物としては特に限定されないが、 R の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

【0057】一般式5で表される化合物としては特に限定されないが、 R の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

【0058】本発明の光及び電子線硬化性組成物は、上記のビニル系重合体と光重合開始剤を主成分とする硬化性組成物である。本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ベンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェ

* (c) 一般式10が挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

ノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0059】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0060】光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。本発明の硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とするが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び/又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。

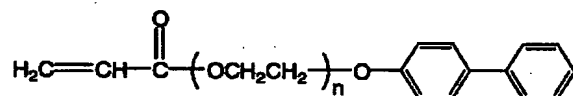
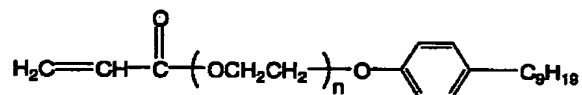
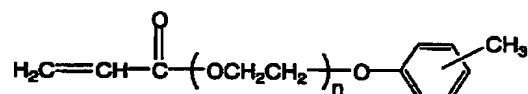
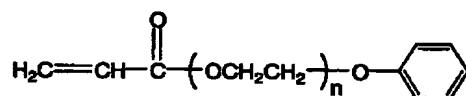
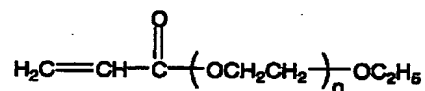
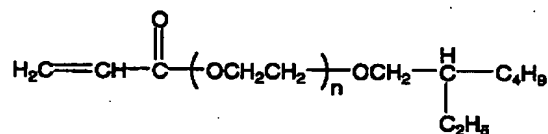
【0061】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-

ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリ*

*ル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

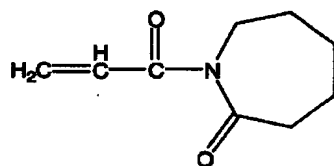
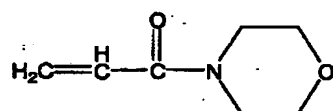
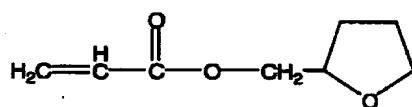
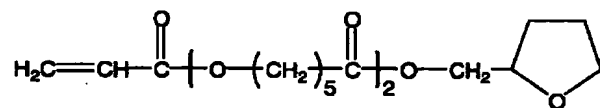
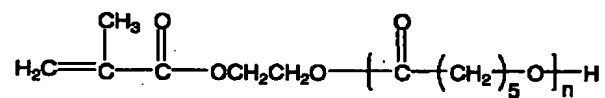
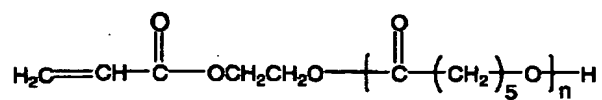
【0062】

【化18】



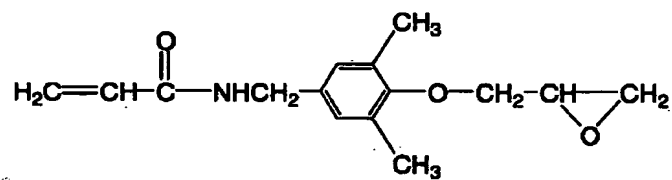
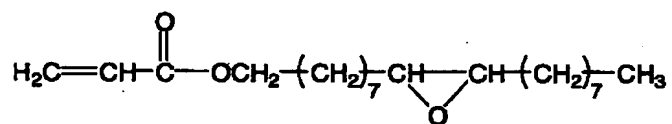
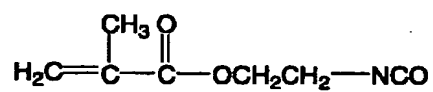
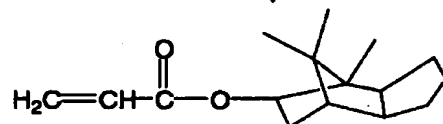
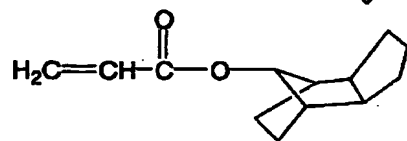
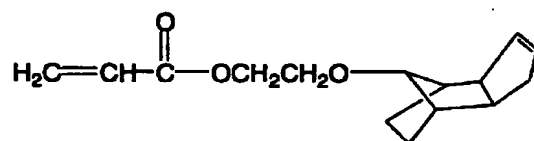
【0063】

【化19】



【0064】

【化20】

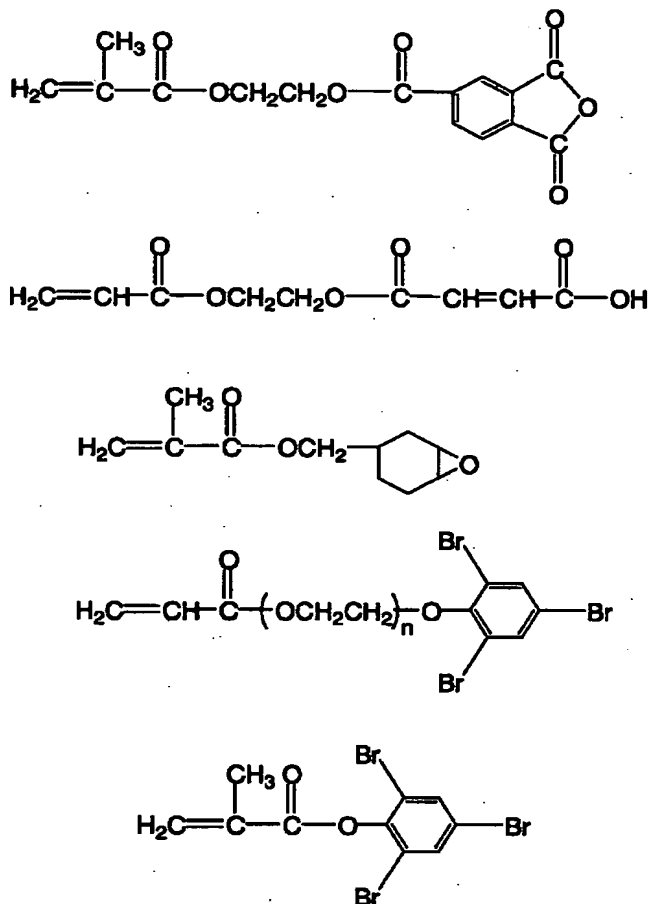


【0065】

【化21】

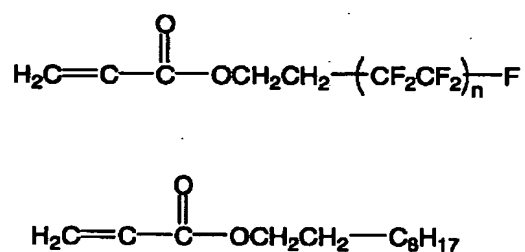
31

32



【0066】

30【化22】



【0067】スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリブロボキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレ

ート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジベンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブロモビスフ

エノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、ε-カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等）を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0068】これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。また、（メタ）アクリル系基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0069】本発明の光及び電子線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。本発明の重合体は、上記の光及び電子線硬化性組成物以外に、各種の硬化性組成物に利用でき、また、マクロマーとしての利用が可能である。本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ボンディング材、フィルム、ガasket、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0070】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるGPC測定は、クロロホルムを移動相としてポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポ

リスチレン換算値で求めた。

実施例1

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2,5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸ブチルを重合し、数平均分子量10900、分子量分布1.12の両末端に臭素基を持つポリ（アクリル酸ブチル）を得た。この重合体20.0gに、メタクリル酸カリウム塩1.64gを加え、室温で2日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル（50mL）で希釈し、不溶部を濾過した。濾液を更に酢酸エチル（150mL）で希釈し、水およびブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、両末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を得た。重合体1分子あたりに導入されたメタクリロイル基は¹H NMR分析により1.52個であった。

【0071】実施例2

実施例1で得られた両末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）2.0gに、ベンゾフェノン（25.2mg、0.138mmol）、ジエタノールメチルアミン（0.079mL、0.691mmol）、およびジフェニルヨードニウムクロリド（35.0mg、0.111mmol）を加え、よく混合した。このようにして得られた組成物の一部をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプを用い、50cmの照射距離で5分間、光を照射することにより、ゴム状の硬化物を得た。

【0072】実施例3

実施例1で得られた両末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）3.0gに、ベンゾフェノン（0.207mmol、50重量%酢酸エチル溶液）、ジエタノールメチルアミン（0.119mL、1.036mmol）を加え、よく混合した。このようにして得られた組成物を型枠に流し込み、揮発分を減圧留去した後、高圧水銀ランプを用い、50cmの照射距離で10分間、光を照射することにより、ゴム状硬化物を得た。上記硬化物から3号ミニダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引張り試験を行った。破断強度0.34MPaおよび破断伸び56%であった（測定条件：23℃、引張り速度200mm/分）。

【0073】比較例1

実施例1で得られた両末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプを用い、50cmの照射距離で20分間、光を照射したが、硬化しなかった。

【0074】比較例2

実施例1で得られた両末端に臭素基を有するポリ（アクリル酸ブチル）2.0gに、ベンゾフェノン（25.2mg、0.138mmol）、ジエタノールメチルアミン（0.079mL、0.691mmol）、およびジ

フェニルヨードニウムクロリド(35.0mg、0.111mmol)を加え、よく混合した。このようにして得られた組成物の一部をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプを用い、50cmの照射距離で20分間、光を照射したが、硬化しなかった。

【0075】

【発明の効果】 本発明の末端に(メタ)アクリロイル

系の官能基を有するビニル系重合体は、末端に高い比率で、重合活性を持つ(メタ)アクリロイル系の官能基が導入されているので、硬化性組成物などに好適に使用しうる。また、この重合体を用いた光及び電子線硬化性組成物は、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が末端に導入されているためゴム弾性などの特性を発現しうる。